

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ

(19) RU (11) **2 614 942** (13) C1

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ  
(51) МПК  
**H01C 7/00 (2006.01)**

## (12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

Статус: прекратил действие, но может быть восстановлен (последнее изменение статуса: 29.10.2018)

(21)(22) Заявка: **2015157499**, 31.12.2015(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
**31.12.2015**

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: **31.12.2015**(45) Опубликовано: **31.03.2017** Бюл. № **10**

(56) Список документов, цитированных в отчете о  
поиске: SU 1779192 A1, 27.12.1996. RU  
**2066076 C1**, 27.08.1996. RU **2533551 C1**,  
**20.11.2014**. US **8467236 B2**, 18.06.2013. US  
**4494997 A1**, 22.01.1985.

Адрес для переписки:

**620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19,  
УрФУ, Центр интеллектуальной  
собственности, Поморцева Н.Ю.**

(72) Автор(ы):

**Мельникова Нина Владимировна (RU),  
Курочка Кирилл Викторович (RU),  
Зайкова Василиса Евгеньевна (RU)**

(73) Патентообладатель(и):

**Федеральное государственное автономное  
образовательное учреждение высшего  
образования "Уральский федеральный  
университет имени первого Президента  
России Б.Н. Ельцина" (RU)**

## (54) РЕЗИСТИВНЫЙ МАТЕРИАЛ НА ОСНОВЕ СТЕКЛООБРАЗНЫХ ХАЛЬКОГЕНИДОВ С СОДЕРЖАНИЕМ НАНОТРУБОК

(57) Реферат:

Изобретение относится к радио- и микроэлектронике и может быть использовано в микроэлектронной аппаратуре с малыми значениями токов и напряжений, где требуются переключения в течение промежутков времени от 20 до 70 минут при 10-150°C. Резистивный материал содержит сульфид серебра, нестехиометрический сульфид германия, нестехиометрический сульфид мышьяка и 7 атомных процентов углерода в виде одностенных нанотрубок согласно эмпирической формуле:  $\text{AgGe}_{1-x}\text{As}_x(\text{S}+\text{CNT})_3$ , где  $0,4 \leq x \leq 0,6$ . Техническим результатом является обеспечение времени релаксации электропроводности от 4 до 18 секунд и величины электросопротивления порядка  $10^6$ - $10^9$  Ом·м, в интервале температур 10-150°C. 3 ил.

Изобретение относится к радио- и микроэлектронике и может быть использовано при изготовлении электронных устройств, элементов электронных схем с функциональной зависимостью электросопротивления от времени, работающих в области температур 10-150°C.

Известен резистивный материал с функциональной зависимостью электросопротивления от времени, содержащий сульфид серебра, сульфид мышьяка и сульфид германия (патент РФ №1779192, МПК 6 H01C 7/00, опубл. 27.12.1996).

Недостатком этого материала является малое, по сравнению с известным из уровня техники, значение удельного электрического сопротивления.

Наиболее близким по технической сущности к предлагаемому изобретению является резистивный материал с функциональной зависимостью электросопротивления от времени, содержащий нестехиометрический сульфид германия и нестехиометрический сульфид мышьяка (О.Л. Хейфец, Э.Ф. Шакиров, Н.В. Мельникова, А.Л. Филиппов, Л.Л. Нутаева. Физика и техника полупроводников. - 2012. - Т. 46, №7. - С. 966-970; Н.В. Мельникова, К.В. Курочка, О.Л. Хейфец, Н.И. Кадырова, Я.Ю. Волкова. Известия РАН. Серия физическая. - 2015. - Т. 79, №6. - С. 790-794).

Патентуемый резистивный материал отличается от прототипа тем, что содержит 7 атомных процентов углерода в виде углеродных нанотрубок (CNT - carbon nanotubes), добавление которых влияет на получаемый технический результат. В частности, по сравнению с прототипом, увеличивается значение удельного сопротивления на 3 порядка, уменьшается время релаксации электропроводности и улучшаются механические характеристики (твердость) материала (табл. 1, Фиг. 1).

Задача изобретения состоит в создании резистивного материала с функциональной зависимостью сопротивления от времени, большим (табл. 1, Фиг. 1) значением удельного электросопротивления, меньшим (табл. 1, Фиг. 1) временем релаксации электропроводности и лучшими механическими характеристиками (табл. 1, Фиг. 1) для использования в микроэлектронной аппаратуре с малыми значениями токов и напряжений (резисторы с сопротивлением, зависящим от времени, переключатели и т.д.), где требуются переключения в течение промежутков времени 20-70 мин при 10-150°C.

Поставленная задача достигается за счет того, что резистивный материал содержит нестехиометрический сульфид германия, нестехиометрический сульфид серебра и 7 атомных процентов углерода в виде одностенных нанотрубок и отвечает общей формуле  $0,5(\text{Ag}_2(\text{S}+\text{CNT})) \cdot (\text{Ge}_{1+x}(\text{S}+\text{CNT})) \cdot 0,5(\text{As}_{2-2x}(\text{S}+\text{CNT}))_3$  или, в другой форме записи,  $\text{AgGe}_{1+x}\text{As}_{1-x}(\text{S}+\text{CNT})_3$ , где  $0,4 \leq x \leq 0,6$ . Конкретные примеры реализации изобретения представлены в табл. 2 (Фиг. 2).

Между совокупностью существенных признаков заявленного объекта и достигаемым техническим результатом существует причинно-следственная связь, а именно: добавление нанотрубок приводит (1) к созданию дополнительных проводящих путей для движения ионов серебра, что обеспечивает такие свойства материалов, как значение времени релаксации электропроводности 4-18 секунд и значение удельного сопротивления порядка  $10^6$ - $10^9$  Ом·м и (2) к эффекту армирования, что обеспечивает повышение твердости.

Предлагаемый резистивный материал получают из исходных компонентов, взятых в виде чистых элементов (серебро, германий, мышьяк, сера) в количествах, соответствующих приведенной выше общей формуле, спеканием при определенной температуре.

Пример,  $x=0,6$ . Металлическое серебро в количестве 4,3146 г, германий в количестве 4,0650 г, мышьяк в количестве 1,7988 г, композит из обезвоженной серы и нанотрубок в количестве 3,8483 г (композит содержит 3,6269 г серы и 0,2214 г углерода в виде одностенных нанотрубок) спекаются в атмосфере инертных газов при специально подобранных температурах. Готовый продукт отвечает общей формуле  $\text{AgGe}_{1+x}\text{As}_{1-x}(\text{S}+\text{CNT})_3$ , где  $0,4 \leq x \leq 0,6$  и представляет собой однородный слиток красноватого оттенка с металлическим блеском и раковистым изломом, характерным для стеклообразных материалов, прозрачный на просвет при толщине менее 0,5 мм.

Аналогично получали образцы резистивного материала, составы исходных шихт и конечного продукта которых приведены в табл. 2 (Фиг. 2).

Для измерения электрических характеристик резистивного материала из полученных слитков подготовили образцы в форме прямоугольных параллелепипедов. Поляризационные зависимости электросопротивления от времени измеряли двухэлектродным методом при приложении к симметричной медной ячейке с образцом постоянной разности потенциалов.

На Фиг. 3 изображены кривые зависимости удельного электросопротивления патентуемого резистивного материала от времени при 27°C. Зависимость 1 относится к составу с  $x=0,4$ , зависимость 2 - к составу с  $x=0,6$ .

Процесс плавного падения силы тока и увеличения электросопротивления со временем обусловлен постепенным подавлением ионной составляющей проводимости за счет явления поляризации. При этом подвижные ионы серебра концентрируются вблизи отрицательно заряженного электрода, создавая градиент концентрации по образцу. Наличие градиента концентрации положительно

заряженных ионов серебра приводит к возникновению диффузионного потока ионов, направленного в противоположную по отношению к дрейфовому потоку ионов сторону. В стационарном состоянии дрейфовый и диффузионный потоки ионов компенсируют друг друга, и через образец течет только электронный ток. Следовательно, электропроводность образца уменьшается от своей величины в нулевой момент времени, соответствующей полной (ионной и электронной) проводимости до величины, равной электронной проводимости в установившемся поляризованном состоянии. Прикладываемая к образцу разность потенциалов выбирается меньше той величины, при которой начинается электролиз материала.

Из анализа поляризационных зависимостей удельной электропроводности и удельного электросопротивления (Фиг. 3) патентуемого резистивного материала рассчитывали время релаксации электропроводности и время установления тока. Под временем релаксации электропроводности будем понимать время (полученное из аппроксимации экспоненциальной функцией зависимостей удельной электропроводности патентуемых материалов от времени), в течение которого электропроводность уменьшается от своего начального значения в момент времени приложения постоянной разности потенциалов к ячейке  $t_0$  в  $e$  раз. За величину времени установления тока принимали промежуток времени от момента  $t_0$  до момента выхода электросопротивления на стационарное состояние (почти не изменяется).

Кривые поляризационных зависимостей удельной электропроводности патентуемых материалов хорошо аналитически описываются формулой двойной экспоненты

$$\sigma(t) = \sigma_0 + a \cdot e^{-\frac{t}{t_1}} + b \cdot e^{-\frac{t}{t_2}}, \text{ где } t_1 \text{ и } t_2 - \text{два времени релаксации, одно}$$

из которых (меньшее) характеризует процессы релаксации в приэлектродных слоях образца, а второе (большее) характеризует процессы релаксации, связанные с особенностями атомной структуры материалов (Н. В. Мельникова, К.В. Курочка, О.Л. Хейфец, Н.И. Кадырова, Я.Ю. Волкова. Известия РАН. Серия физическая. - 2015. - Т. 79, №6. - С. 790-794). Усредненное время релаксации электросопротивления рассчитывалось путем аппроксимации поляризационных зависимостей экспоненциальной функцией

$$\sigma(t) = \sigma_0 + a \cdot e^{-\frac{t}{\tau}} \quad (\tau - \text{усредненное время релаксации}$$

электропроводности).

Результаты измерения электронной и ионной составляющих проводимости при 27°C, а также значения времени релаксации электропроводности ( $\tau$ ) и времени установления тока для составов с различными значениями  $x$  приведены в табл. 2 (Фиг. 2).

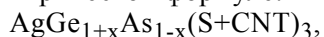
Результаты исследования доли ионной компоненты проводимости, времени релаксации электропроводности ( $\tau$ ), величины удельного электросопротивления, микротвердости и области рабочих температур в заявляемом материале и в материале, являющимся прототипом, представлены в табл. 1 (Фиг. 1).

Из табл. 1 (Фиг. 1) следует, что время релаксации электропроводности материалов  $\text{AgGe}_{1+x}\text{As}_{1-x}(\text{S}+\text{CNT})_3$  заметно меньше времени релаксации электропроводности материалов, являющихся прототипом, величина удельного сопротивления выше на 3 порядка, а микротвердость патентуемых материалов выше примерно на 7%.

Такое уменьшение времени релаксации электропроводности и высокое значение удельного электросопротивления позволяет применять заявляемые материалы в качестве резисторов в микро- и наноэлектронной аппаратуре с малыми значениями токов и напряжений, где требуются функциональная зависимость сопротивления от времени, большие значения сопротивления и малые времена релаксации при 10-150°C.

#### Формула изобретения

Резистивный материал, содержащий сульфид серебра, нестехиометрический сульфид мышьяка и нестехиометрический сульфид германия, отличающийся тем, что он содержит 7 атомных процентов углерода в виде одностенных нанотрубок согласно эмпирической формуле:



где  $0,4 \leq x \leq 0,6$ .



# РЕЗИСТИВНЫЙ МАТЕРИАЛ НА ОСНОВЕ СТЕКЛООБРАЗНЫХ ХАЛЬКОГЕНИДОВ С СОДЕРЖАНИЕМ НАНОТРУБОК

Таблица 1

Материал	$\text{AgGe}_{1-x}\text{As}_{1-x}\text{S}_3$	$\text{AgGe}_{1-x}\text{As}_{1-x}(\text{S}+\text{CNT})_3$
Доля ионной проводимости $\sigma_i/\sigma_\Sigma$	0,80 – 0,99	0,990 – 0,998
Порядок величины уд. электросопр., Ом·м	$10^6$	$10^6 - 10^9$
Область рабочих температур, °C	10 - 150	10 - 150
Время релаксации электропроводности ( $\tau$ ), сек	70-196	4 – 18
Микротвёрдость, HV	181-201	193 - 215

Фиг.1

Таблица 2

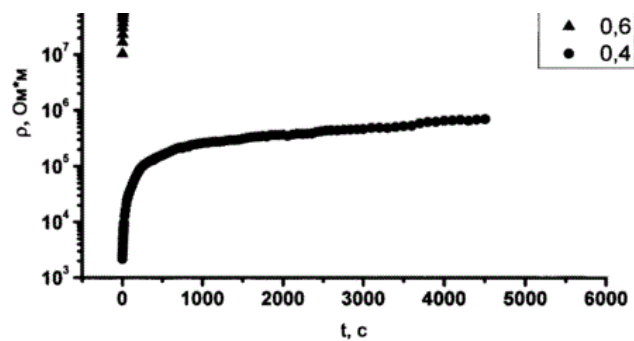
№ продукта	Состав исходной шихты, г					Значение х	Состав продуктов, атомные %		
	Ag	Ge	As	S	CNT		$\text{Ag}_x(\text{S}+\text{CNT})$	$\text{Ge}_{1-x}(\text{S}+\text{CNT})$	$\text{As}_{2-2x}(\text{S}+\text{CNT})_3$
1	4,3146	4,0650	1,7988	3,6269	0,2214	0,4	25	50	25
2	3,5956	3,6295	1,2490	3,0219	0,1844	0,5	25	50	25
3	3,5950	3,8712	0,9985	3,0223	0,1845	0,6	25	50	25
Характеристики продукта									
№ продукта	$\sigma_e, \text{Ом}^{-1}\cdot\text{м}^{-1}$	$\sigma_i, \text{Ом}^{-1}\cdot\text{м}^{-1}$	$\sigma_e/\sigma_\Sigma$	Время релаксации ( $\tau$ ), сек	Время установления тока, мин	Микротвёрдость, HV			
1	$1,42\cdot 10^{-6}$	$4,59\cdot 10^{-4}$	0,003	18	49	193			
2	$1,20\cdot 10^{-8}$	$1,24\cdot 10^{-6}$	0,010	4	20	206			
3	$1,89\cdot 10^{-10}$	$9,60\cdot 10^{-8}$	0,002	5	66	215			

Фиг.2

1/2

# РЕЗИСТИВНЫЙ МАТЕРИАЛ НА ОСНОВЕ СТЕКЛООБРАЗНЫХ ХАЛЬКОГЕНИДОВ С СОДЕРЖАНИЕМ НАНОТРУБОК





Фиг.3

2/2

---

## ИЗВЕЩЕНИЯ

**ММ4А Досрочное прекращение действия патента из-за неуплаты в установленный срок пошлины за поддержание патента в силе**

Дата прекращения действия патента: **01.01.2018**

Дата внесения записи в Государственный реестр: **19.10.2018**

Дата публикации и номер бюллетеня: [19.10.2018](#) Бюл. №29